

Process for the preparation of primary amines from secondary amines

Patent number: EP1270543

Publication date: 2003-01-02

Inventor: NEUMANN PETER DR (DE); MELDER JOHANN-PETER DR (DE); BENISCH CHRISTOPH DR (DE); HOEHN ARTHUR DR (DE); PFEFFINGER JOACHIM (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- **International:** C07C209/64; C07C211/13; C07C209/00; C07C211/00; (IPC1-7): C07C209/64; C07C211/13

- **European:** C07C209/64

Application number: EP20020013584 20020620

Priority number(s): DE20011029908 20010621

Also published as:



US6723880 (B2)



US2003013873 (A1)



JP2003055319 (A)



DE10129908 (A1)

Cited documents:



DE3048832

[Report a data error here](#)

Abstract of EP1270543

New method for the preparation of a symmetric secondary amine (I), comprises reacting a primary amine (II), in the presence of hydrogen and a catalyst containing group VIII and/or IB element(s) or compound (s). <??>New method for the preparation of a symmetric secondary amine, which is an N,N-bis(N,N-di (cyclo)alkylamino- or N-heterocycl-alkyl or -alkylarylalkyl)-amine of formula (I), comprises reacting a primary amine, comprising a N,N-di(cyclo)alkylamino- or N-heterocycl-alkyl or -alkylarylalkyl)-amine of formula (II), in the presence of hydrogen and a catalyst containing group VIII and/or IB element(s) or compound(s); <??>R<1>, R<2> = linear or branched 1-20C alkyl (optionally with 1-5 phenyl substituents (or cyclohexyl)); <??>NR<1>R<2> = 3-7-membered saturated ring optionally containing other hetero-atom(s) selected from nitrogen (N), oxygen (O) and sulfur (S) and optionally with 1-5 alkyl substituent(s) further substituted on 1-2C; <??>A = linear or branched 2-20C alkylene (optionally with 1-5 phenylene groups in the chain) or a group of formula (IIIA, IIIB, IIIC); <??>R<3> = H or CH₃; <??>X = O, S or -NR<4>; <??>R<4> = H or linear or branched 1-4C alkyl; <??>k = 1 or 2; <??>m = 0-4; <??>n, o, p, q = 1-4.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 270 543 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.01.2003 Patentblatt 2003/01

(51) Int Cl.7: C07C 209/64, C07C 211/13

(21) Anmeldenummer: 02013584.4

(22) Anmeldetag: 20.06.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
 MC NL PT SE TR**
 Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.06.2001 DE 10129908

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
 67063 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
 • Neumann, Peter, Dr.
 68309 Mannheim (DE)

- Melder, Johann-Peter, Dr.
 67459 Böhl-Iggelheim (DE)
- Benisch, Christoph, Dr.
 69214 Eppelheim (DE)
- Höhn, Arthur, Dr.
 67281 Kirchheim (DE)
- Pfeffinger, Joachim
 67063 Ludwigshafen (DE)

(74) Vertreter: Isenbruck, Günter, Dr. et al
 Patent- und Rechtsanwälte,
 Bardehle-Pagenberg-Döst-Altenburg-Geissler-Isenbruck
 Theodor-Heuss-Anlage 12
 68165 Mannheim (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von sekundären Aminen aus primären Aminen

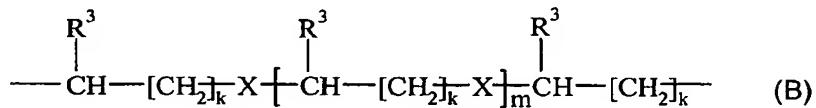
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines sekundären Amins der allgemeinen Formel



in der

$\text{R}^1 \text{R}^2$ gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der mit 1 bis 5 Phenylgruppen substituiert sein kann, oder einen Cyclohexylrest darstellen oder zusammen mit dem N-Atom an das sie gebunden sind, einen 3- bis 7-gliedrigen gesättigten Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome aus der Gruppen N, O und S enthalten und mit 1 bis 5 Alkylgruppen mit 1 oder 2 C-Atomen substituiert sein kann

A eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen darstellt, die in ihrer Kette gegebenenfalls 1 bis 5 Phenylengruppen enthalten kann, oder einen Rest der Formel

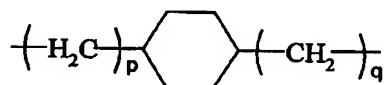


darstellt, in der $\text{R}^3 = \text{H}$ oder CH_3 , $\text{X} = \text{O}$ oder S oder eine NR^4 -Gruppe, in der R^4 H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, k eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist und m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, oder eine Gruppe der Formel

EP 1 270 543 A1



oder



in der n, o bzw. p, q jeweils unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 4 darstellen, durch Umsetzung von primären Aminen der allgemeinen Formel



in der R^1 , R^2 und A die bei Formel (I) gegebene Bedeutung haben, in Anwesenheit von Wasserstoff sowie eines Katalysators, der mindestens ein Element oder eine Verbindung eines Elementes der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Katalysator ein Element der Gruppe IB. insbesondere Cu.

Es lässt sich eine hohe Selektivität zu den gewünschten Aminen erreichen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sekundären Aminen aus primären Aminen an Übergangsmetall-Katalysatoren.

5 [0002] Verfahren zur Herstellung von sekundären Aminen aus primären Aminen sind an sich bekannt. Es ist dabei Stand der Technik, ein primäres Amin, das die gewünschten Substituenten bzw. Strukturelemente aufweist, bei den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen unter Wasserstoff zu dem gewünschten sekundären Amin umzusetzen. Es werden verschiedenste Katalysatoren eingesetzt; die bei der Reaktion angewandten Drücke und Temperaturen variieren stark. Ein Hauptproblem bei der beschriebenen Synthese der sekundären Amine liegt in dem Umsatz bzw. der Selektivität zu dem gewünschten Produkt, die häufig nicht die gewünschten Werte erreichen. Oft erweist sich auch die Verwendung teurer edelmetallhaltiger Katalysatoren als notwendig.

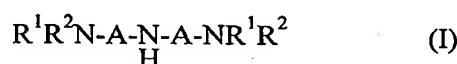
10 [0003] Die DE-A 30 48 832 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen, insbesondere Bis(3-dimethylamino)propylamin (Bis-DMAPA) aus 3-Dimethylaminopropionitril (DMAPN) oder 3-Dimethylaminopropylamin (DMAPA) bzw. Gemischen von DMAPN und DMAPA. In einem Beispiel wird bei hohem Druck (173 bar) an Ni-Cu-Cr₂O₃ bei einem DMAPA-Umsatz von 53% eine Bis-DMAPA-Selektivität von 80% erreicht, an Co-Cu-Cr₂O₃ bei einem DMAPA-Umsatz von 49% eine Bis-DMAPA-Selektivität von 88%.

15 [0004] Es zeigt sich hier, dass insbesondere die Umsätze bei deutlich zu niedrigen Werten liegen. Auch wird aufgrund von Umweltaspekten die Verwendung chromhaltiger Katalysatoren heutzutage nicht mehr akzeptiert.

20 [0005] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung sekundärer Amine aus primären Aminen zur Verfügung zu stellen, das mit chromfreien Katalysatoren betrieben werden kann und die gewünschten sekundären Amine in hohen Ausbeuten und Selektivitäten liefert.

[0006] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines sekundären Amins der allgemeinen Formel

25



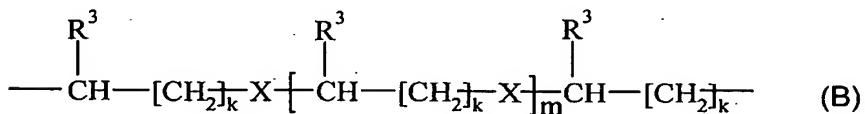
30

in der

35 [0007] R¹R² gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der mit 1 bis 5 Phenylgruppen substituiert sein kann, oder einen Cyclohexylrest darstellen oder zusammen mit dem N-Atom an das sie gebunden sind, einen 3- bis 7-gliedrigen gesättigten Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome aus der Gruppen N, O und S enthalten und mit 1 bis 5 Alkylgruppen mit 1 oder 2 C-Atomen substituiert sein kann.

40 [0008] A eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen darstellt, die in ihrer Kette gegebenenfalls 1 bis 5 Phenylengruppen enthalten kann; oder einen Rest der Formel

45



50

[0009] darstellt, in der R³ = H oder CH₃, X = O oder S oder eine NR⁴-Gruppe, in der R⁴ H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, k eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist und m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, oder eine Gruppe der Formel

55

5



oder

10



15

in der n, o bzw. p, q jeweils unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 4 darstellen,

durch Umsetzung von primären Aminen der allgemeinen Formel

20



in der R¹, R² und A die bei Formel (I) gegebene Bedeutung haben, in Anwesenheit von Wasserstoff sowie eines Katalysators, der mindestens ein Element oder eine Verbindung eines Elements aus den Gruppen VIII und IB des Periodensystems der Elemente enthält. Die Katalysatormasse kann in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kein Metall oder eine Verbindung davon aus der Gruppe IB enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Katalysator bis zu 50 Gew.-% mindestens eines Elements oder einer Verbindung eines Elements aus der Gruppe IB des Periodensystems der Elemente.

[0007] Die Katalysatoren, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, enthalten in der aktiven Katalysatormasse also bis zu 100 Gew.-% mindestens ein Element oder mindestens eine Verbindung eines Elements aus den Gruppen VIII und IB des Periodensystems der Elemente, also aus der Gruppe bestehend aus Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag und Au. Die aktive Katalysatormasse kann in einer Ausführungsform 0 Gew.-%, in einer bevorzugten Ausführungsform bis zu 50 Gew.-%, mindestens eines Elements oder mindestens einer Verbindung eines Elements aus der Gruppe IB des Periodensystems der Elemente enthalten, also aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ag und Au, vorzugsweise Cu. Die Menge an Metall oder Verbindung eines Metalls der Gruppe IB liegt in einer weiter bevorzugten Ausführungsform bei 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere bei 10 bis 25 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der aktiven Katalysatormasse. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die aktive Katalysatormasse mindestens ein Element oder mindestens eine Verbindung davon aus der Gruppe bestehend aus Ni, Co, Cu, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, in den vorstehend angegebenen Mengenverhältnissen für die allgemeinen und bevorzugten Ausführungsformen.

[0008] Werden zur Herstellung des Katalysators Verbindungen der genannten Metalle eingesetzt, können beispielsweise die Oxide, Nitratre, Carbonate, Chloride und Acetate verwendet werden.

[0009] In der meist bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden bei der Herstellung des Katalysators die Oxide der verwendeten Elemente eingesetzt. Diese werden dann vor dem Einsatz in die Reaktion reduziert, vorzugsweise durch Behandeln mit Wasserstoff. So entsteht ein Katalysator, der die anwesenden Metallkomponenten in elementarer, feinverteilter Form enthält.

[0010] Die Katalysatoren können als Vollkontakt oder in geträgerter Form eingesetzt werden. Bei Einsatz von geträgerter Katalysatoren beträgt der Anteil des Trägers an der Gesamtmasse des Katalysators (Aktivmasse plus Träger) 10 bis 90 Gew.-%.

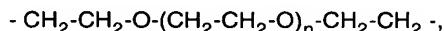
[0011] Als Träger können alle bekannten geeigneten Träger verwendet werden, beispielsweise Aktivkohle, Siliciumcarbid oder Metalloxide. Der Einsatz von Metalloxiden ist bevorzugt. Von den Metalloxiden werden vorzugsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid oder deren Gemische verwendet, die gegebenenfalls mit Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxiden dotiert sind. Besonders bevorzugt sind γ -Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zirkoniumdioxid oder Titandioxid oder Gemische davon, insbesondere Al_2O_3 . Die Träger können in beliebiger Form eingesetzt werden, beispielsweise als Extrudate (in Form von Strängen), Pellets, Tabletten, Monolithe, Gewebe, Gestricke oder pulverförmig. Die geträgerter Katalysatoren können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden. Hierzu zählt etwa das Tränken eines Trägers mit Lösungen von Verbindungen der eingesetzten Metallkomponenten. Als Lösungsmittel eignen sich alle üblichen Lösungsmittel, etwa Wasser, Methanol, Ethanol oder

EP 1 270 543 A1

Aceton, vorzugsweise wird Wasser eingesetzt. Weiterhin kann der Katalysator durch gemeinsames oder sequentielles Fällen der Katalysatorkomponenten, anschließende Filtration und Waschen des Filterkuchens hergestellt werden. An das Tränken bzw. Fällen schließen sich ein Trocknungsschritt (50 bis 200°C) und ein Calcinationsschritt (200 bis 500°C) an. Die Katalysatoren werden dann reduziert bei Endtemperaturen von 200 bis 400°C und können anschließend passiviert werden, da die reduzierten Metalle pyrophor sind. Nach Einbau der Katalysatoren in den Synthesereaktor können die Katalysatoren vor Anfahren der Reaktion durch Reduktion mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 100 und 300°C reaktiviert werden.

[0012] Erfahrungsgemäß ist der Einsatz von primären Aminen der Formel (I) bzw. die Synthese von sekundären Aminen der Formel (II) bevorzugt, in denen die Substituenten R¹, R² und A die folgende Bedeutung haben:

A ist eine lineare oder verzweigte Methylenkette mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel

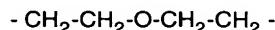


in der n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

R¹, R² sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Ring, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O und N enthalten kann.

[0013] Besonders bevorzugt sind Amine der Formel (I) und (II), in denen

A eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel



ist und

R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinring oder einen Morphinring bilden.

[0014] Insbesondere wird 3-Dimethylaminopropylamin (DMAPA) eingesetzt, wobei Bis-3-Dimethylaminopropylamin (Bis-DMAPA) gebildet wird.

[0015] Das erfahrungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 50 bis 250°C, vorzugsweise bei 90°C bis 170°C, besonders bevorzugt bei 120°C bis 160°C und Drücken von 5 bis 350 bar, vorzugsweise 5 bis 200 bar, besonders bevorzugt 10 bis 100 bar, insbesondere 10 bis 30 bar, diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in Druckapparaturen wie Autoklaven oder bevorzugt in einem Rohrreaktor durchgeführt. Der Druck ist dabei vorzugsweise der Wasserstoffdruck im Reaktor. Bei Verwendung eines Rohrreaktors kann der verwendete Katalysator auch als Festbettkatalysator vorliegen.

[0016] Die Umsetzung kann in der Gasphase oder in Flüssigphase erfolgen.

[0017] Die Katalysatorbelastung, bezogen auf das eingesetzte primäre Amin, beträgt vorzugsweise 0,1 bis 2 kg 1⁻¹h⁻¹, insbesondere 0,8 bis 1,2 kg 1⁻¹h⁻¹. Dabei kann ein Teil des flüssigen Reaktionsaustrags in die Umsetzung zurückgeführt werden.

[0018] Das erfahrungsgemäße Verfahren lässt sich lösungsmittelfrei oder in Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Ethanol, Tetrahydrofuran, Methyl-tert-butylether oder N-Methylpyrrolidon durchführen. Im Lösungsmittel kann dabei das eingesetzte primäre Amin gelöst sein. Das Lösungsmittel kann auch getrennt dem Reaktor an beliebiger Stelle zugeführt werden. Vorzugsweise wird lösungsmittelfrei gearbeitet.

[0019] Das mit dem erfahrungsgemäßen Verfahren erhaltene gewünschte sekundäre Amin lässt sich in an sich bekannter Weise, beispielsweise destillativ, vom Reaktionsgemisch abtrennen und reinigen.

[0020] Beispielsweise ist es möglich, durch Rektifikation einen Strom mit reinem sekundärem Amin und einen Strom mit primärem Amin zu erhalten, wobei der Strom mit dem primären Amin in die Synthese zurückgeführt wird.

[0021] Erfahrungsgemäß werden vorzugsweise die primären Amine der allgemeinen Formel (II) und die sekundären Amine der allgemeinen Formel (I) in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10 erhalten, vorzugsweise 2:3-4.

[0022] Das erfahrungsgemäße Verfahren gestattet es, Endproduktgemische zu erhalten, die nur geringe Mengen an tertiären Aminen enthalten, generell in Mengen < 10 Gew.-%. Es ist auch möglich, das Verfahren so durchzuführen, dass < 5 Gew.-% an tertiären Aminen erhalten werden. Bei optimaler Reaktionsführung ist es auch möglich, dass keine

tertiären Amine gebildet werden.

[0023] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Amine, vorzugsweise Bis-DMAPA, sind Härter für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmacher, Korrosionsinhibitoren, Textilhilfsmittel, Farbstoffe und Emulgatoren. Mehrfach funktionalisierte terciäre Amine dienen außerdem zur Herstellung von Kunstharzen, Ionenaustauschern, Pharmazeutika, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Die Erfindung wird nun in dem nachstehenden Beispiel näher erläutert:

10 **Beispiel**

[0024] Ein beheizter Rohrreaktor mit 10 mm Innendurchmesser, einem zentral angebrachten Thermoelement und einer Gesamtlänge von 35 cm wird mit 89 g des Katalysators gefüllt. Der Katalysator besteht aus 42 Gew.-% CoO, 42 Gew.-% NiO und 16 Gew.-% CuO auf einem Träger aus Aluminiumoxid (76 Gew.-% der Katalysatorgesamtmasse).

[0025] Vor der Reaktion wurde der Katalysator bei 180°C aktiviert, zunächst in einem Gasstrom von Stickstoff und Wasserstoff 4:1, anschließend in einem Gasstrom von Stickstoff und Wasserstoff 1:1 und schließlich in reinem Wasserstoff.

[0026] Durch den Reaktor wurden von unten nach oben 1200g/(1*h) an 3-Dimethylaminopropylamin (DMAPA) und 20Nl/h Wasserstoff zugegeben. Der Reaktor wird bei einer Temperatur von 140°C und einem Gesamtdruck von 30 bar gehalten.

[0027] Das aus dem Reaktor austretende Gemisch wurde abgekühlt und auf Normaldruck entspannt. Mittels gaschromatographischer Analyse wurde im Reaktoraustrag ein Gehalt von 52 Gew.-% Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin (Bis-DMAPA), 42 Gew.-% an 3-Dimethylaminopropylamin (DMAPA) und 6 Gew.-% an verschiedenen Nebenprodukten gefunden. Der DMAPA-Umsatz lag damit bei 58%, die Selektivität zu Bis-DMAPA bei 90%.

[0028] In einer Labordestillation mit Füllkörperschüttung (10 theoretische Trennstufen) wurden anschließend 300 g des flüssigen Reaktoraustrags unter verminderter Druck und einem Rücklaufverhältnis von 5:1 diskontinuierlich aufdestilliert. Es wurde eine Fraktion mit 157g mit einem Gehalt von 97,4 Gew.-% an DMAPA und eine zweite Fraktion mit 129 g mit einem Gehalt von 98,4 Gew.-% an Bis-DMAPA erhalten.

30 **Patentansprüche**

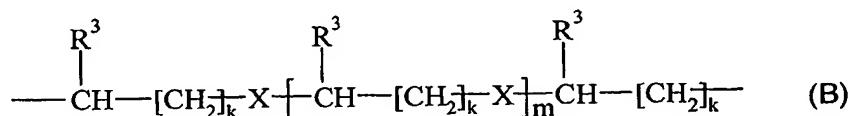
1. Verfahren zur Herstellung eines sekundären Amins der allgemeinen Formel



40 in der

R¹R² gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der mit 1 bis 5 Phenylgruppen substituiert sein kann, oder einen Cyclohexylrest darstellen oder zusammen mit dem N-Atom an das sie gebunden sind, einen 3- bis 7-gliedrigen gesättigten Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome aus der Gruppen N, O und S enthalten und mit 1 bis 5 Alkylgruppen mit 1 oder 2 C-Atomen substituiert sein kann

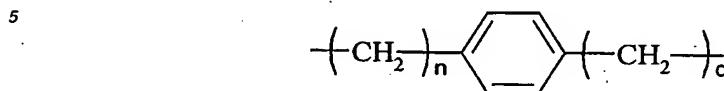
A eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen darstellt, die in ihrer Kette gegebenenfalls 1 bis 5 Phenylgruppen enthalten kann, oder einen Rest der Formel



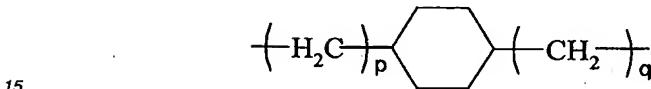
darstellt, in der R³ = H oder CH₃, X = O oder S oder eine NR⁴-Gruppe, in der R⁴ H oder eine lineare oder

EP 1 270 543 A1

verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, k eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist und m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, oder eine Gruppe der Formel



10 oder



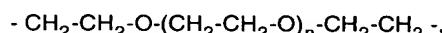
20 in der n, o bzw. p, q jeweils unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 4 darstellen, durch Umsetzung von primären Aminen der allgemeinen Formel



30 in der R¹, R² und A die bei Formel (I) gegebene Bedeutung haben, in Anwesenheit von Wasserstoff sowie eines Katalysators, der mindestens ein Element oder eine Verbindung eines Elementes aus den Gruppen VIII und IB des Periodensystems der Elemente enthält.

35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Aminen (I) und (II) die Substituenten R¹, R² und A die folgende Bedeutung haben:

40 A ist eine lineare oder verzweigte Methylenkette mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel

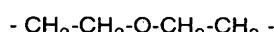


50 in der n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

55 R¹, R² sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Ring, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O und N enthalten kann.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Aminen (I) und (II)

45 A eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel



50 ist und

55 R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinring oder einen Morphinring bilden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß 3-Dimethylaminopropylamin zu Bis-3-Dimethylaminopropylamin umgesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Aktivmasse

EP 1 270 543 A1

0 Gew.-% eines Metalls oder einer Verbindung eines Metalls aus der Gruppe IB des Periodensystems der Elemente aufweist, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, mehr bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der aktiven Katalysatormasse.

5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Katalysator in der Aktivmasse mindestens ein Element oder mindestens eine Verbindung davon aus der Gruppe bestehend aus Ni, Co, Cu, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt enthält.

10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Katalysator auf einen geeigneten Träger angebracht ist, vorzugsweise einem Träger aus Aktivkohle, Siliciumcarbid, Metalloxiden oder Gemischen davon, mehr bevorzugt Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid oder Gemischen davon, insbesondere γ -Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zirkoniumdioxid, Titandioxid oder Gemischen davon, und wobei der Träger vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-% der Gesamtmasse des Katalysators ausmacht.

15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verfahren bei Drücken von 5 bis 350 bar, vorzugsweise 5 bis 200 bar, besonders bevorzugt 10 bis 100 bar, insbesondere 10 bis 30 bar, und Temperaturen von 50 bis 250°C, vorzugsweise 90 bis 170°C, insbesondere 120 bis 160°C durchgeführt wird.

20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verfahren bei einer Katalysatorbelastung von 0,1 bis 2 kg l⁻¹ h⁻¹, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 kg l⁻¹ h⁻¹ bezogen auf das primäre Amin durchgeführt wird.

25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verfahren diskontinuierlich oder kontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, insbesondere in einem Rohrreaktor, durchgeführt wird.

30 11. Verwendung eines nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 erhaltenen Amins zur Herstellung von quaternären Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Emulgatoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Pharmazeutika, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 3584

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, X	DE 30 48 832 A (TEXACO) 24. September 1981 (1981-09-24) * das ganze Dokument *	1-11	C07C209/64 C07C211/13
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)			
C07C			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	19. September 2002		Zervas, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : In der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 3584

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

19-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3048832 A 24-09-1981	DE JP	3048832 A1 56128738 A	24-09-1981 08-10-1981

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82